

特 許 願 ( )

特 許 庁 長 官 殿

昭和 50年12-5 日

1. 発明の名称 インクジェット記録用インキ

2. 発明者 カワサキ タマ イクダ  
住 所 神奈川県川崎市多摩区生田4896番地  
松下技研株式会社 内

氏 名 ミノ グチ アキラ  
海 口 昭 (ほか 5 名)

3. 特許出願人 コノナ ニシクシヨウ  
住 所 (居所) 大阪市此花区西九条6丁目1番124号

氏 名 (名称) (332) ダイニツポントリョウ 大日本塗料株式会社

代表者 池 田 悦 治 (ほか 1 名)

4. 代 理 人 住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村 稔 (ほか 1 名)

# 明 細 書

1 発明の名称 インクジェット記録用インキ

2 特許請求の範囲

水、多価アルコールおよび水溶性染料から成り、これにさらに酸基吸収剤を加えたことを特徴とするインクジェット記録用インキ。

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 52-74406

④③公開日 昭52.(1977) 6.22

②①特願昭 50-145583

②②出願日 昭50.(1975) /2.5

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6340 56

7267 27  
7265 46  
6773 27

⑤②日本分類

116 B9  
118 B22  
103 K0  
977B33

⑤① Int. Cl<sup>2</sup>

C09D 11/00  
B41M 5/00  
A06K 15/00

識別  
記号

101

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、電気信号に対応してインキ液滴を吐出して記録媒体上に付着させ記録を行うインクジェット記録装置に使用するための、改良されたインクジェット記録用インキに関する。

まず、本発明のインキが使用されるインクジェット記録装置の一例を図面により簡単に説明する。図/図において1は記録ヘッドで、ピエゾ素子2、振動板8、インキ室10を有している。インキ室10内にはインキ容器7に保持されたインキ8がインキ供給管8を通じて供給され、室を満たしている。4はノズル、5はインキ液滴、9は記録媒体である。ピエゾ素子2と振動板8の間に電気信号11が印加されると、ピエゾ素子2は印加された電気信号に対応した振動を生じて振動板8を介してインキ室10内のインキ8に圧力上昇を生じさせる。この圧力上昇によりインキ8はノズル4からインキ液滴5として吐出され、記録媒体9の表面に付着して電気信号に対応した図像を形成する。

このインクジェット記録装置において、例えば、A4版サイズ、解像度6本/mmの画素を2分間で記録するためには、記録ヘッド1が10 KHz以下の画素毎に対応した電気信号に反応して安定なインキ液滴5の吐出を行なう必要がある。このためには、インキ8がピエゾ素子2の振動による圧力上昇の遅れを忠実に伝達しなければならない。インキが高粘度の場合にはインキ室端面やノズル部における抵抗が増大して圧力損失が生じ圧力伝達の忠実度が失われる。インキの表面張力の吐出に対する影響は微少であるが、もちろん過大であってはならず、一万あまり低い場合には記録断絶たとえば記録断絶で止まりを生じる。更にインキ中の溶存空気量が大なる場合は、圧力上昇の遅れを周波数KHz以上においてインキが圧縮性流体としての特性を示すようになり、圧力上昇の伝達に遅延が生じる。以上のようにインキの粘度が高い場合あるいは溶存空気量が大なる場合にはインキは圧力上昇を忠実に伝達できなくなるため、電気信号に反応した記録が困難となる。

なかつた。

水に対する空気の溶解度は20℃、1気圧において0.0183 ml/mlで、その内訳は酸素0.0064 ml/ml、窒素0.0119 ml/mlである。水、多価アルコールと水溶性染料および水溶性界面活性剤からなるインキに対する空気の溶解度も、水に対する溶解度とほぼ同等である。

第1図のインクジェット記録装置において、粘度および表面張力の条件を満足させ、さらに溶解性の界面活性剤により溶存空気を除去したインキを使用した場合、インキ中の溶存空気量は第2図のグラフに示されるように時間の経過とともに増加し、約1時間後には0.013 ml/mlに達し、この限界値を超えると記録ヘッドの応答性が悪化する。この欠点を改善するために、第3図に示すようなインキ容器を本出願人の一部が提案した。インキ8はプラスチックフィルムの袋12によつて空気と遮断される。プラスチックフィルムの一例として気体透過係数の小さいサランフィルムの厚さ4.0 μm のものを用いた場合、溶存空気は

以上の理由により、上記のような記録条件下においても高速かつ安定なインキ液滴の吐出を可能とするためには、インクジェット記録用インキに次の性能が要求される。

- (1) 粘度 5センチポイズ以下
- (2) 表面張力 40～50 dyn/cm
- (3) 溶存空気量 約0.013 ml/ml以下

本発明はこのような性能要求を満足するインクジェット記録用インキを提供することを目的とする。

上記性能のうち、粘度および表面張力については特公昭50-8361号公報に記載されたインキにより、容易に上記の値を實現することができ、すなわち、インキの基本組成が、水、多価アルコールおよび水溶性染料からなる、またはこれらにさらに水可溶性の溶剤を加えたものに、必要に応じて酸媒の界面活性剤を加えたものからなるインキを使用すれば、粘度5センチポイズ以下、表面張力40～50 dyn/cmに調整できる。しかしながら、溶存空気量の調節は未だ行なわれてい

約0.002 ml/ml/日の割合で増加し、インキの寿命は約1週間に達する。しかし空気の透過を完全に遮断するプラスチックフィルムは得られないから、この程度のインキ寿命の改善では、製品として実用的な段階に至つたとはいえない。

前記の数値からわかるように、インキに溶解される溶存空気量の限界値は溶存空気量の中の酸素が占める溶解度とほぼ等しいので、溶存酸素を除去することにより、溶存空気の影響を事実上除くことが可能となる。そしてこのためには、プラスチックフィルムを透過してインキ中に溶解して来る酸素を常に除去してやればよい。本発明はこの点に着目してなされたものである。

溶存酸素の一般的な除去方法には、物理的方法と化学的方法がある。物理的方法としては煮沸または減圧による方法があるが、永続的な処理は困難である。そこで本発明は化学的方法をとり、酸素吸収剤を用いる。すなわち、インキ中に溶解する酸素と化学的に反応してこれを固定することのできる物質を利用する。このような目的にかなう

物質としては、鉄屑等の金属、亜硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、ピロガロール等の多価フェノール、亜二チオン酸ナトリウム、ヒドラジンその他の還元剤として使用されている種々のものがあるが、本発明に利用するには、インキに易溶であること、インキの色調を変化させないこと、酸素ガスを発生しないこと、沈澱を生じないこと等の条件を満足させる必要がある。こうした観点からは、亜硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩が酸素吸収剤として好適である。一例として示せば、亜硫酸ナトリウムの酸素吸収反応は、 $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (式/)

である。第3図において前記したようなサランプルムの容器を使用し、これに水、多価アルコール、水溶性染料および亜硫酸ナトリウムからなるインキを充填した場合、サランプルムを透過する空気量は0.002 ml/ml/日であり、そのうち酸素の透過は0.0007 ml/ml/日であるから、この透過酸素を吸収するために消費されるイ

ンキ中の亜硫酸ナトリウムの量は7.9×10<sup>6</sup> g/ml/日である。通常の亜硫酸ナトリウムを含有するインキ中の溶存酸素量は微少で、インキ製造時に含有させた亜硫酸ナトリウムが全部消費されるまでの期間インキは使用可能であり、例えば亜硫酸ナトリウム/重量%を含有するインキの寿命は約1270日(3.48年)となる。

本発明に使用される多価アルコール類としてはグリセリン、(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルグリコサイド、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ソルビット、マンニット等が適する。また、必要に応じて使用される、水に可溶な溶剤としてはジオキサン、アセトン、セロソルフ類、カルビトール類、アルコール類、ピリジン、ジメチルスルフォキシド等が適する。

本発明のインキに使用する水溶性染料としては、一般的にいえば酸素吸収剤の添加により色調の変化や沈澱の生成などのないものならば、どのような染料でも使用可能である。具体的には、例えば

C.I. Direct Blue 236, C.I. Direct Blue 203,  
C.I. Direct Blue 202, C.I. Direct Blue 15,  
C.I. Acid Blue 7, C.I. Acid Blue 9,  
C.I. Acid Yellow 1, C.I. Direct Red 227,  
C.I. Direct Red 225, C.I. Acid Red 87,  
C.I. Acid Red 92, C.I. Acid Red 52,  
C.I. Direct Black 51, Direct Deep Black(三酸化鉄)  
Chlorazol Viscose Black B 450(英国ICI社)  
Nigrosine G/40(英国ICI社)  
Benzonol V SF(西独、BAYER社)  
Alcohol Mazarita(シラード社)

等を挙げることができ、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。

必要があれば、さらに表面張力調整剤として、カチオン性界面活性剤(例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等)、アニオン性界面活性剤(例えばアルキルピリジウム硫酸塩等)、非イオン性界面活性剤(例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等)、あるいは両イオン性界面活性剤が使用できる。

前記の(式/)の反応を促進するための酸剤として、微量のCu<sup>2+</sup>イオンの存在が有効である。

本発明のインキは、多価アルコール40~5重量%および残塩の水からなる組成物を有することが好ましい。必要に応じて水の50重量%までを水可溶性の有機溶剤でおきかえることが可能であり、さらにまた、必要により少量の界面活性剤、防錆剤等を含有させる。

以上述べたように、本発明により結核1~5センチボイズ、表面張力40~50 dyn/cm、溶存酸素量が常に微量に保たれたインキが提供され、

これによつてインクジェット記録装置におけるインキ液滴の高速かつ安定な吐出が可能となり、インクジェット記録の適用範囲が一層拡大される。

本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

組 成	重量%
ポリエチレングリコール $\phi$ 300 (分子量約 300)	20
染料: C.I. Acid Red 9	2
蒸 留 水	73
亜硫酸ナトリウム	2

上記組成物に対し、表面張力調整剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル系活性剤を、また防腐防カビ剤としてアヒドロ酢酸ナトリウムを、それぞれ 2000 ppm 以下の濃度で加えたものは、常温 (25℃) で表面張力 40 dyne/cm、粘度 2.5 センチポイズであつた。

このようにしてつくつたインキを第 3 図に示すインキ容器に入れて使用したところ、長期保存後においても、貯存経年数は 0.0007 ml/ml 以

染料: Direct Deep. Black

(三変化成物)

蒸 留 水	77
亜硫酸ナトリウム	2

上記組成物に対し実施例 1 と同様表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものは、常温で表面張力 42 dyne/cm、粘度 1.5 センチポイズであつた。

この組成のインキを実施例 1 と同様の方法で長期保存後、噴射試験、性状測定の結果、実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。

#### 実施例 4

組 成	重量%
グリセリン	20
染料: C.I. Acid Blue 9	2.5
蒸 留 水	72.5
亜硫酸ナトリウム	5.0

上記組成物に対し実施例 1 と同様表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものは、常温で表面張力 48 dyne/cm、粘度 1.8 センチポイズであ

下であり、当初と同じ噴射効果 (吐出性質) が確認され、また沈降の生成や変色も認められなかつた。

#### 実施例 2

組 成	重量%
ジエチレングリコール	15
染料: C.I. Direct Blue 202	2
蒸 留 水	82
亜硫酸ナトリウム	1

上記組成物に対し実施例 1 と同様表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものは常温で表面張力 45 dyne/cm、粘度 1.7 センチポイズであつた。

このインキを実施例 1 と同様の方法で長期保存後噴射試験、性状測定の結果、実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。

#### 実施例 3

組 成	重量%
グリセリン	10
エチレングリコールモノエチルエーテル	10

つた。

この組成のインキを実施例 1 と同様の方法で長期保存後、噴射試験、性状測定の結果、実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。

#### 実施例 5

組 成	重量%
ポリエチレングリコール $\phi$ 300 (分子量約 300)	14
ジエチレングリコール	25
染料: C.I. Acid Blue 9	3
蒸 留 水	57
亜硫酸ナトリウム	1

上記組成物に対し実施例 1 と同様表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものは、常温で表面張力 40 dyne/cm、粘度 2.6 センチポイズであつた。

この組成のインキを実施例 1 と同様の方法で長期保存後、噴射試験、性状測定の結果、実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。

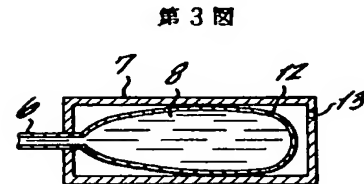
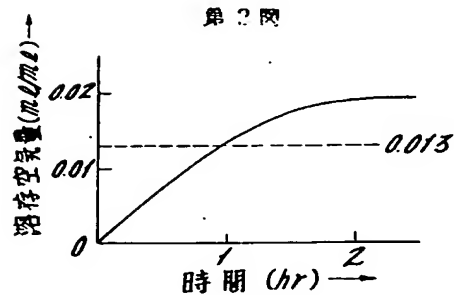
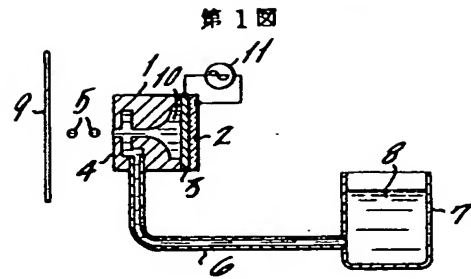
## 4 図面の簡単な説明

第1図は、インクジェット記録装置の全体構成の概略図である。

第2図は、従来のインキを脱気処理後開放容器内に放置した時の、溶存空気量の時間に対する変化の一例を示すグラフである。

第3図は、改良されたインキ容器の断面図である。

1…記録ヘッド、2…ピエゾ素子、3…振動板、4…ノズル、5…インキ液柄、6…インキ供給管、7…インキ容器、7A…インキ容器筒体、8…インキ、9…記録媒体、10…インキ室、11…電気信号、12…プラスチックフィルムの袋、13…通気孔



## 5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 委任状(追つて補充する)	1通
(4)	通
(5)	通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

## (1) 発明者

住所

別紙記載の通り

氏名

## (2) 特許出願人

住所(居所) カドマ カドマ 大阪府門真市大字門真1006番地

氏名(名称) マツシタデンキサンヤコウ (582) 松下電器産業株式会社

代表者 松下 正 治

## (3) 代理人

住所 山形県千代田区丸の内3丁目3番1号 電話(代) 211-8741

氏名(6254) 弁理士 山 本

茂

## 発明者

住所 神奈川県川崎市多摩区生田4896番地 松下技研株式会社内

氏名 ヒロモリ ヤスシカキ

住所 神奈川県横浜市鶴見区東寺尾5丁目8-16

氏名 マヤシロ 島 ヒロシ

住所 神奈川県中区千代崎町3-72

氏名 トヨシタ ツネヒコ

住所 神奈川県横浜市旭区左近山1186-3 左近山団地8-3-302

氏名 オカムラ ノリアキ

住所 神奈川県鎌倉市台2-20-41 大日本塗料株式会社 大船寮

氏名 ヤノ ヒロフミ

# 手 続 補 正 書

昭和 年 52 月 24 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示 昭和 50 年 特許願 第 145583 号

2. 発明の名称 インクジェット記録用インキ

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (332) 大日本塗料株式会社

外 1 名

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 (電話 代 211-8741 番)

氏 名 (5995) 弁理士 中 村 稔

5. 補正命令の日付 自 発

6.

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄、図面の簡単な説明の欄及び図面

8. 補正の内容

粒吐出の閾値電圧が 250 Vpp 以上になり安定した記録を行なえなくなるのである。」

(4) 同第 5 頁第 13 行目から 14 行目の「この…悪化する。」を「記録特性が著しく悪化することが認められた。」に訂正する。

(5) 同第 5 頁第 18 行目の「遮断される。」の次に「プラスチックフィルムとしては、気体透過係数の小さい塩化ビニリテン・塩化ビニル共重合体、塩化ビニリテン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニリテンコートナイロン、ポリ塩化ビニリテンコートポリエステルなどの使用が適している。」を挿入する。

(6) 同第 7 頁第 10 行目の「亜硫酸水素ナトリウム」の次に「亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウム」を挿入する。

(7) 同第 8 頁第 2 行目の「g/ml/日である。」の次に「インキ中の溶存酸素量を 0.0007 ml/ml にするため必要な亜硫酸ナトリウムは約 0.5 重量% である。ただしインキの組成によつて

特開 昭 52-74406 (6)

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第 3 項第 15 行目の「周波数 KHz 以上において」を「周波数が高くなるほど」と訂正する。

(3) 同第 5 頁第 7 行目の「同等である。」の次に下記の文章を挿入する。

「本願発明者らは第 1 図の記録ヘッドを用いてインクジェット記録を行なう時、インキ中の溶存酸素量が 0.0 / 3 ml/ml を越えると記録ヘッドの応答性が悪化すること、ならびに該記録ヘッドの駆動電圧が 250 Vpp 以上になるとノズルからヘッド内部に気泡を吸い込みやすくなりインキ粒吐出が不安定になることを知見した。第 4 図のグラフはインキ中の溶存酸素量に対するインキ粒吐出の最低駆動電圧(閾値電圧)の変化を示したもので、同図に示すようにインキ中の溶存酸素量が多くなると駆動電圧を上げないとインキ粒が吐出しな。更に同図に示すようにインキ中の溶存酸素量が 0.0 / 3 ml/ml を越えるとインキ

0.5 重量% 以上にすることがある。」を挿入する。

(8) 同第 8 頁第 7 行目の「1270 日(3.48 年)」を「630」に訂正する。

(9) 同第 8 頁第 7 行目の「となる。」の次に「前記において亜硫酸ナトリウムの含有量が約 10 重量% 以上になるとインキ乾燥によるノズル詰りを起しやすい。」を挿入する。

(10) 同第 11 頁第 9 行目～第 12 頁第 1 行目の「長期…」であり」を「閾値電圧が 100 ~ 150 Vpp であり、18 ヶ月保存後においても、溶存酸素量は 0.0007 ml/ml 以下であり、閾値電圧 250 Vpp 以下であり」に訂正する。

(11) 同第 12 頁第 14 行目、同第 13 頁第 9 ~ 10 行目、同第 14 頁第 2 ~ 3 行目及び同第 14 頁第 17 ~ 18 行目の「長期」を「18 ヶ月」に訂正する。

(12) 同第 14 頁最下行に下記実施例を追加する。

## 実施例 6

組 成	重量%
ポリエチレングリコール (分子量 600)	20.0
C.I. Direct Blue 15	1.0
蒸 留 水	76.0
亜硫酸水素アンモニウム	3.0

## 実施例 7

組 成	重量%
1,5 ペンタジオール	17.6
C.I. Direct Red 225	1.0
蒸 留 水	78.4
亜硫酸水素アンモニウム	3.0

## 実施例 8

組 成	重量%
ジエチレングリコール	15.0
ソルビット	3.0
C.I. Direct Red 225	1.0
蒸 留 水	78.0
亜硫酸水素アンモニウム	3.0

## 実施例 9

組 成	重量%
ジプロピレングリコール	15.0
ポリエチレングリコール (分子量 600)	5.0
ポリビニルピロリドン (分子量 40,000)	1.0
C.I. Acid Blue 9	1.0
蒸 留 水	78.0
亜硫酸アンモニウム	3.0

## 実施例 10

組 成	重量%
1,3 ブタンジオール	20.5
グリセリン	4.0
ポリビニルアルコール (分子量 500)	0.5
C.I. Direct Red 225	1.0
蒸 留 水	73.0
亜硫酸カリウム	1.0

## 実施例 11

組 成	重量%
ジエチレングリコール	15.0
ソルビット	3.0
C.I. Direct Blue 15	1.0
蒸 留 水	80.0
亜硫酸カリウム	1.0

上記実施例 6 から実施例 11 の組成物に対し、実施例 1 と同様に表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものを、実施例 1 と同様の方法で 18 ヶ月保存後、噴射試験、性状測定の結果実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。」

03 同第 15 頁第 8 行目と 9 行目間に「第 4 図はインキ中の溶存空気量と記録ヘッドの閾値電圧との関係の一例を示すグラフである。」を挿入する。

04 第 4 図を別紙の通り追加する。

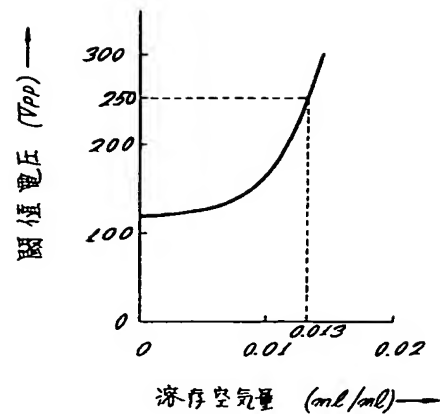
05 昭和 51 年 6 月 23 日付手続補正書第 2 頁、第 1 行から 2 行目、(1)明細書 ……と訂正する。」

を削除する。

## 特許請求の範囲

水、多価アルコールおよび水溶性染料を主成分とするインキに酸素吸収剤を含有させたことを特徴とするインクジェット記録用インキ。

図 4



## 手 続 補 正 書

昭和 51. 2. 2 日

51. 2. 2 日

特許庁長官 片 山 石 郎

特許庁

特許庁  
印

1. 事件の表示 昭和 50 年 特 願 第 145583 号

2. 名 称 インクジェット記録用インキ

3. 補正をする者

事件との関係 出願人 (332) 大日本塗料株式会社

(332) 大日本塗料株式会社

外 1 名

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 (211)8741

氏名 (5995) 弁理士 中 村

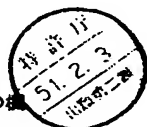
5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄および図面

8. 補正の内容

- (1) 明細書第 3 頁第 2 行の「6 本 / 一」を「6 本 / 一」と訂正する。
- (2) 同第 5 頁第 18 行の「ピラスタック」を「プラスタック」と訂正する。
- (3) 添付図面第 3 図の符号「7」を「7A」と訂正する。



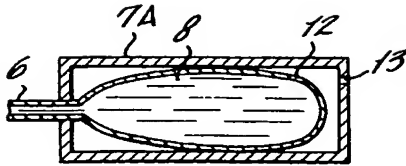


昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 片 山 石 郎 殿

特 許 庁 殿

第 3 図



1. 事件の表示 昭和50年特許 願第145583号

2. 名 称 インクジェット記録用インキ

3. 補正をする者

事件との関係 出願人 (特許権者)

特許 (名称) (332) 大日本塗料株式会社 外 1 名

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 (211) 8741

氏名 (5995) 弁理士 中 村

5. 補正命令の日付 自 発

6. ~~特許権者または発明者~~

7. 補正の対象

発明の  
明細書の詳細な説明の欄  
及び図面

8. 補正の内容



- (1) 明細書第3頁第15行の「周波数  $KH_z$ 」を「周波数数  $KH_z$ 」と訂正する。
- (2) 同第5頁第19行の「サランフィルム」を「クレハロンフィルム(塩化ビニリテンと塩化ビニルの共重合体、貝羽プラスチック(株)製)」と改め、第7頁第14~15行および第17行の「サランフィルム」を「クレハロンフィルム」と改める。
- (3) 同第7頁第7行、第8頁第19行および第12頁第2行の「沈澱」を「沈殿」と訂正する。
- (4) 別紙のとおり第1図を訂正する。

第 1 図

